

# 電解反応を利用する最近の有機合成反応

— Monsanto 法および Nalco 法について —

大阪大学工学部 堤

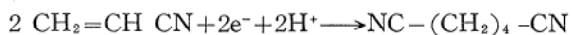
繁・小山 菊彦

## 1. はじめに

筆者らは電極反応を電子移動に基く酸化還元の基本過程としてその過程で生成すると考えられる不安定中間体の化学的挙動に興味の焦点を合せ最近の有機電極反応に関する研究動向についてすでに数回にわたり綜説を試みてきた<sup>1~4)</sup>。その中で提起される問題点はこうした不安定中間体を巧みに有機合成反応過程に組入れて利用度の高い合成的手法を開拓しようかという点に集約できるように思われる。言うまでもなく、有機電極反応の中には純化学的方法よりも多くの特徴を有し工業的規模で利用されその優位性を認められている例も少なくない。しかし一般的には本手法の特殊性——非常に本質的問題とも関連するが——から工業的規模での利用には大きい制約があると考えられている。最近発表された Monsanto Chem. Co. でのアクリロニトリルの電解還元二量化反応、Nalco Chem. Co. で開発された4エチル鉛、4メチル鉛の電解反応を利用した合成法は上記の問題を考察する上に重要な手がかりを与えてくれるであろう。今回はこの2つの反応を主体に述べようと思う。

## 2. アクリロニトリル (AN) および関連化合物の電解還元二量化 (Electrolytic Reductive Coupling)<sup>5~13)</sup>

この方法はすでに Monsanto Chem. Co. 系の Chemstyand 社において工業的に採用されているが、いうまでもなくナイロン原料としてのアジポニトリルを AN より合成する方法である。



電子吸引基を有する  $\alpha, \beta$ -不飽和化合物、たとえばケイ皮酸は  $\beta, \gamma$ -ジフェニルアジピン酸を電解還元により生成することはすでに知られている<sup>14)</sup>。Pasternak<sup>15)</sup> は  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンの電解還元により 1,6-ジケトンを生産することを報告している。またケトンの還元ではピナコールの如き還元二量化を起すことは古くより研究され、その機構的解明は電解反応機構を知る重要な手がかりを与えてきた。

ソ連邦での Knunyants<sup>16)</sup> らの電解法により生成し

たアマルガムを用いる AN の hydrodimerization は 1954 年来 Sohio 法による AN 合成法と関連してわが国でも非常に注目されていたのであるが Baizer らは前記  $\alpha, \beta$ -不飽和化合物の電解挙動を考慮して直接電気化学的に AN を還元二量化してアジポニトリル (ADN) を合成する方法を開拓したのである。その開発過程は報文によって伺い知ることができるが、AN の重合、プロピオニトリル (PN) への還元、溶媒に対するシアノエチル化などの副反応を抑制して定量的に ADN を合成する方途を確立するまでの過程は非常に興味ある問題であり、以下順次述べてみよう。

まず Baizer らは Knunyants の方法を追試した。すなわち K-Hg を用い 20% HCl 中で AN の還元二量化を行なったところが、過剰の鉍酸が存在するにもかかわらず、水銀表面におけるフェノールフタレインの呈色反応は淡赤色を示し ADN の収量は Knunyants の報告した 7 時間の反応生成収量と匹敵することより、本還元二量化はアルカリ溶媒中で起るものと考え、アルコール性酢酸カリ水溶液中、水銀を陰極として AN を電解したが、ADN はえられず、 $\beta$ -エトキシプロピオニトリルが好収重でえられた。またこの実験により AN の重合はアルカリ水溶液中では回避できることが示された。次に電解質が検討された。すなわち電解質としては陰極において高濃度の AN を保持することが必要であり、アルカリに対した電解質のアニオンの放電に対し安定であることが望まれる。また経済の見地より、溶媒としては水が最適と考えられる。こうした要求に対し McKee 塩の水溶液が最も適していることが見出された。*p*-トルエンスルホン酸のナトリウム塩およびカリウム塩の等モル飽和水溶液は室温下で 20% (重量) の AN を溶解する。

電解還元二量化は陰極を水銀、対極を Pt-Wire とし、隔壁にはアランダムカップを用い、電解質として *p*-トルエンスルホン酸のリチウム、ナトリウムおよびカリウム塩の水溶液をそれぞれ使用し、AN のそれらの水溶液中における濃度をほぼ同一 (12~13.7%) にして行なった。この結果、ADN を生成するが PN も副生し、ADN の PN に対する生成比はアルカリイオンによって  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$  と減少し、Knunyants らの結果とは逆

傾向を与えた。次に電解質を *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムおよびカリウムの混合物として、溶液中の AN 濃度の影響について 8~20.9% の範囲に互って調べた結果、濃度もまた ADN/PN 比には影響を有するが PN を副生物として抑制することができず、更に AN 濃度を高めるために DMF を共溶媒として用いたが PN の副生は阻止出来なかった。これらの実験中、副生成物の主なるものは前述の PN ではあるが水のシアノエチル化物であるビス(2-シアノエチル)エーテル(BCE)もかなり生成した。しかし BCE の副生がフェノールフタレインでちょうどアルカリ性を示すよう連続的に酢酸を添加した場合、および低 AN 濃度で連続的に陰極液をほぼ中性に保てば抑制されることを認めた。高 AN 濃

度の ADN 収量におよぼす効果と同じ効果を電流密度について期待できるので電流密度を 5.5~12.7 amp/dm<sup>2</sup> に互って変化せしめたところ最高、ADN/PN 比を 1.35 程度にまで改良することができた。このように高電流密度と高 AN 濃度溶液を併用することによって多少の収量の向上は認められるものの、PN の副生を完全に抑制することは困難であるため、還元二量化反応機構、すなわち全く電気化学的に進むものであるか、あるいは陰極において生成するアマルガムの還元による純化学的反應によるものであるかを知る必要が起った。この問題解明の緒口としては水銀以外の高水素過電圧の陰極を用いること、また電解質のカチオンを変えることによって与えられるだろう。前者の実験結果(表 1) すなわち Pb,

表 1 アクリロニトリルの還元二量化

(McKee 塩電解質, 25°, 3amp/dm<sup>2</sup>)

陰 極		陽極液	陰 極 液		Amp hr	pH	生 成 比			
材 質	面積 dm <sup>2</sup>		g. salt. sol.	g. AN			pN	ADN	BCE	その他
Sn	2.40	a	283 a	76.0	13.5	b	100	微量	106	269*
Pb	2.46	a	227 a	60.0	13.2	c	100	49.2	none	
Pb	2.46	a	227 a	60.0	8.5	c	100	45.6	none	
Pb	2.43	a	227 a	60.0	12.1	c	100	46.2	none	
Cd	2.43	a	227 a	60.0	11.5	c	100	14.9	none	
Sn	2.43	a	227 a	60.0	12.0	c	100	96	none	>100*

a. P-トルエンスルホン酸ナトリウムおよびカリウムの等モル混合飽和水溶液

b. 制御せず、測定せず

c. 連続的に酢酸を添加、フェノールフタレインにて頂度アルカリ性を保持

\* 有機スズ化合物

Cd, Sn などの陰極でも ADN の生成することは本二量化反応は電気化学的に起ることを指唆している。また後の試みでは支持塩として *p*-トルエンスルホン酸のテトラエチルアンモニウム塩を用い 40% の AN 水溶液中での電解還元二量化では PN の副生を完全に押えることが認められた(表 2)。この結果より PN の生成は電解液中に存在するアルカリ金属イオンと密接な関係のあることが結論づけられた。すなわち AN は  $-E_{1/2} = 1.94 \sim 2.05 \text{ V (vs. S. C. E.)}$  の半波電位を持ち、アルカリ金属イオンもこの範囲に放電電位を持つので AN の還元二量化とともにアルカリ金属の AN に対する化学的な 1,2-ないしは 1,4-付加による有機金属化合物の生成とその加水分解による PN の生成が常に随伴するものと考えることが妥当となった。

以上の結果より *p*-トルエンスルホン酸のテトラアルキルアンモニウム塩を電解質として AN を電解還元す

る場合、Pb および Hg いずれの陰極についても ADN 収量はほぼ定量的に電流効率も 100% に近く、陰極液における AN の濃度を約 10% 程度までは ADN/PN 比に余り影響せず好収率で ADN を生成することを認めた。10% 以下では PN の副生が認められ、非常にうすい AN 濃度では PN は反対に主生成物となることも併せ確認された。次に電解質 ( $Z^+Y^-$ ) としては上記実験結果よりアルカリ金属イオンを持つことは好ましくなくまた高 AN 濃度を保持できることが望まれる点より、具備すべき性質は

1. カチオン  $Z^+$  は hydrodimerization が起る陰極電位で放電しないこと。

2.  $Y^-$  は陽極で放電しないこと。もし隔膜を使用する場合には、 $Y^-$  が不溶性の酸 HY を形成して膜の細穴を妨げないこと。また分解し易いような酸 HY を形成することは好ましくない。

表 2 アクリロニトリルの電解還元

(水銀陰極, 電解質; CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>Z. 温度; 25°C, 電流密度; 5.5amp/dm<sup>2</sup>.)

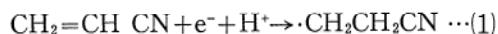
陽極液 Z	陰 極 液		AN %	通 電 量 amp-hr	pH	生 成 比		
	g salt sol.	g.AN				PN	ADN.	BCE.
Li	308 d	47.5	13.3	9.0	a	100	13.3	none
Na	308 d	47.5	13.3	9.0	a	100	65.6	none
K	308 d	47.5	13.3	9.0	a	100	62.5	none
Et <sub>4</sub> N	141 e	94.5	40.0 c	10.1	b	none	f	none

- a. 陰極液を丁度アルカリ性を保つよう酢酸を連続的に添加
- b. 酢酸
- c. 陰極液 260ml
- d. 飽和水溶液
- e. 56.5%溶液
- f. 未回収 AN を基にして75.2%の収率

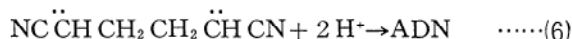
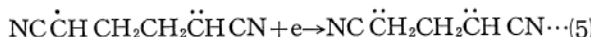
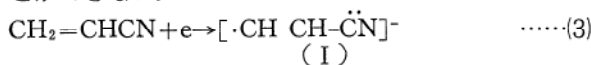
3. ZY は易水溶性でなければならない。理想的には共溶媒として水とよく混合する有機溶媒を使用しなくても約20% (重量) AN 水溶液をつくりうる事が望ましい。これらの性質を具備する塩として *p*-トルエンスルホン酸塩の多数が枚举された。なおアセトニトリル, DMF の共溶媒を利用することによって AN の溶解性を高めた場合に使用しうる電解質としては硫酸のテトラエチルアンモニウム塩他数種のリン酸塩, ベンゼンジスルホン酸塩も挙げられている。

この電解還元二量化の機構は(a) AN の hydrodimerization がハイドロキノンあるいは *p*-ニトロソジメチルアニリンなどのラジカル捕促剤の存在によっても抑制されないこと。

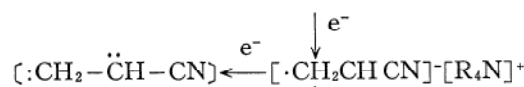
(b) 重合物の生成がみとめられないこと, (c) AN のポーログラムは1-電子還元波を与えないことから Knunyants の提案したシアノエチルラジカルの二重化反応(反応1, 2)によるとは考えられないとした。



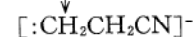
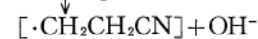
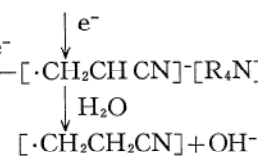
また次のような過程(3~6)も考えられるが, アニオンラジカル(I)の易還元性および ADN/PN 比におよぼす水の影響, 2-フェニルプタジエンのような容易に重合する化合物の存在下での AN の電解還元において重合物を生成しない事実について満足な説明を与えることができない。



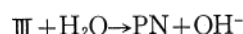
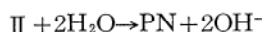
最も妥当な機構としては



(II)



(III)



のようにカルボアニオン(IIおよびIII)に対する水および電子吸引基の効果によって分極した AN 分子のβ位における反応を経て進むと考えた。

以上 AN の電解還元二重化反応は ADN という6,6-ナイロン合成原料を容易に合成する方途を開拓したばかりではなく次に述べる広い多官能基を有する化合物合成法への発展の可能性を与えた。また従来の電解還元二重化に対する多くの情報を提供するものでもある。すなわち電子吸引基を有するα,β-不飽和化合物  $\text{R}'_2\text{C}=\text{C}(\text{R}'')\text{X}$  の構造とその還元二重化に対し, 次の相関性を示した。

1. endocyclic の二重結合を有する化合物も電解還

元二量化を起す。しかし直鎖オレフィンの還元よりも陰極電位はさらに卑に移る。

2.  $\beta$ -位に2個のアルキル基を有する不飽和化合物は hydrodimerization しないが、 $\alpha$ -位に電子吸引基以外にさらにアルキル置換基を有する化合物では hydrodimer を与える。

3. 二重結合がフェニル基と共軛する場合、陰極電位は貴の方向に移る。

4. マイレン酸のエチル、*n*-ブチルおよび2-エチルヘキシルエステルではほぼ同じ程度に hydrodimer を与える。

フマル酸エステルはマイレン酸エステルよりも貴の陰極電位で還元二量化が起る。

5. 電子吸引基の数が増す程、貴の陰極電位で還元二量化される。

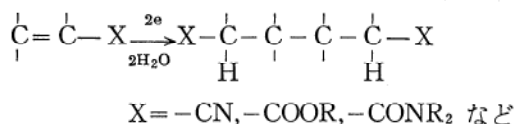
6.  $\beta$ -アルコキシ置換不飽和化合物はかなり負の陰極電位で還元されるが、やはり二量化物を与える。

7. アクリルアミドは未保護の  $-\text{CONH}_2$  基を持っているにもかかわらずアジポアミドを与える。

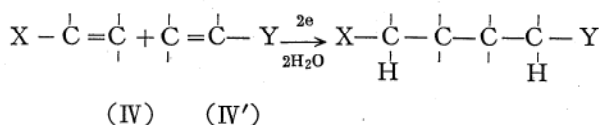
この反応はモノオレフィンのみではなく、電子吸引基により置換された1,3-ブタジエンにおいても起る。

その例は1-シアノ-1,3-ブタジエン (CBD) を80% *p*-トルエンсульホン酸テトラエチルアンモニウム塩水溶液と共溶媒としてのアセトニトリルを含む溶液中に溶かし $-1.49 \sim -1.59$ の陰極電位で $25^\circ$ , 12.1 amp-hr 通電すれば80.5%の電効効率で粗 hydrodimer がえられる。この hydrodimer の構成は主として $\delta$ -位で coupling した1,8-ジシアノ-オクタ-2,6-ジエンであり副生成物の主要なものは $\beta$ -位同志で coupling した3,4-ジビニルアジポニトリル (水素化後3,4-ジエチルアジポニトリルとして確認) と $\beta$ -および $\delta$ -位で coupling した1,6-ジシアノ-5-ビニル-2-ヘキセン (水素化後確認) であった。この生成物ブタジエンのナトリウムによるラジカル二量化と比較して非常に異なった結果を示すものである。

以上の反応は主に次式



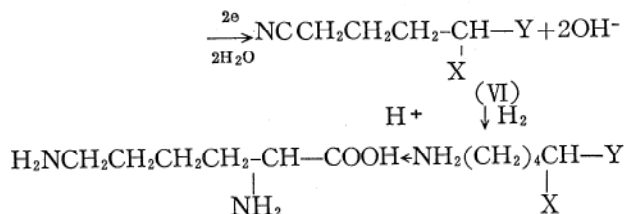
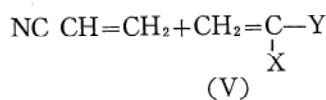
のような電子吸引基を有する $\alpha, \beta$ -不飽和化合物の電解還元による homo coupling について述べてきたが、2種の $\alpha, \beta$ -不飽和化合物からは cross coupling による生成物も期待される。



$\text{X}, \text{Y} = -\text{CN}, -\text{COOR}, -\text{CONR}_2$ , など

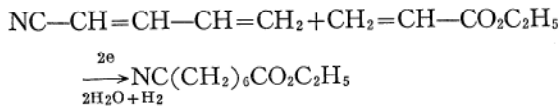
この場合、前述の機構において述べたようなモノカルボアニオンIIIを経て、未還元の polarize した中性分子とそれぞれの $\beta$ -位で coupling するならば次の異なった可能性が存在する。すなわち、(a)IVとIV'がほぼ同様の陰極電位で還元され、実際にこの範囲内の電位で電解すれば3種 (すなわち IV+IV, IV'+IV', IV+IV') の還元二量化が生成するであろう。

(b) IVがIV'に比して易還元性で貴の陰極電位で還元が起るような組合せの場合、両者の混合物のIVの還元電位に近い電位での定電位電解では二種類すなわちIVの homo hydrodimer とIVとIV'の cross coupling hydrodimer を与えると考えられる。この事は生成物の多様性および選択性を制御するという合成的興味とともに提案された機構に対する根拠を提供する。実験結果の一例はアクリル酸エチル ( $-1.8\text{V}$ ) \*とアクリロニトリル ( $-1.9\text{V}$ )\*の等モル混合物を*p*-トルエンсульホン酸のメチルトリエチルアンモニウム塩水溶液中で共溶媒としてDMFを用い均一相下に $-1.83 \sim -1.85$ の陰極(Hg)電位で還元すれば、アジピン酸ジエチル、 $\delta$ -シアノバレイン酸エチルおよびADNが生成した。一方、マイレン酸ジエチル ( $-1.32 \sim -1.4\text{V}$ ) と2モルのAN ( $-1.9\text{V}$ ) との混合物を同様に $-1.33 \sim -1.40\text{V}$ で還元すればブタンテトラカルボン酸テトラエチルおよび $\alpha$ -(2-シアノエチル)  $\alpha$ -ヒドロキシ酸ジエチルを生成するがADNは生成しなかった。このような mixed reductive coupling の合成的手法として可能性はリジンの合成にみることが出来る。すなわちリジンはアクリル酸誘導体とANより構成された骨格を持つと考えることができるから次の mixed reductive coupling を利用して合成可能であろう。

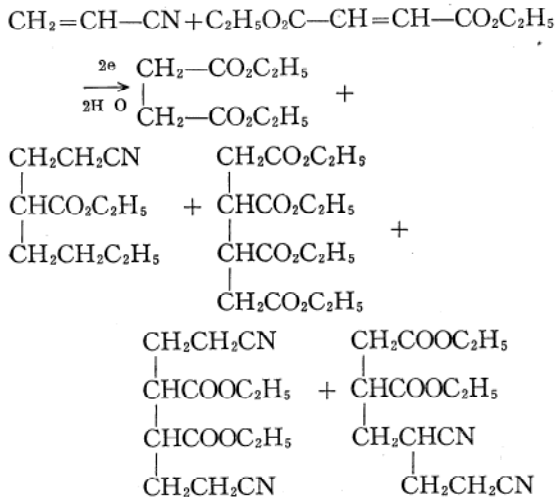


今 $\alpha$ -アセトアミドアクリル酸メチル (V, X=NHCOCH<sub>3</sub>, Y=COOCH<sub>3</sub>) を10倍量のANとともに約 $-1.75\text{V}$ で電解還元すればシアノエステルVI (X=NHCOCH<sub>3</sub>, Y=COOCH<sub>3</sub>) がえられる。これをラネーニッケルなどで水素添加し、次いで酸による加水分解を行ない、ピリジンで部分中和をすれば de-リジンモノ塩酸塩がえられる。

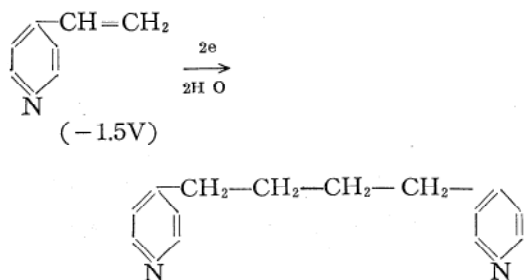
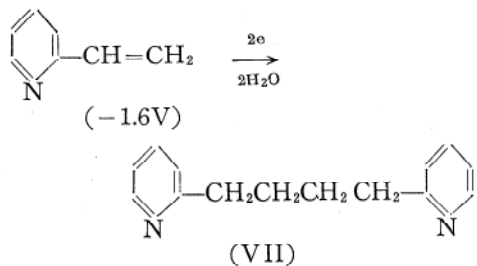
mixed reductive coupling は1,3-ブタジエン誘導体とモノオレフィン系においても起る。たとえば AN (-1.9V) と CBD (ca.-1.5V) との混合物を80% *p*-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩水溶液中で陰極電位-1.71Vより卑の電位で電解し粗生成物を水素添加すれば粗生成物の54.6%は Suberonitrile であった。また次のように CBD (ca.-1.5V) とアクリル酸エチル (-1.85V) とからは直鎖の mixed reductive coupling 生成物を与える。



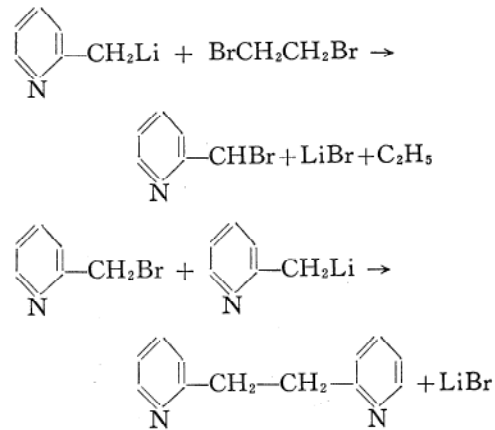
AN の電解還元二量化の機構で述べたジアニオン II を経たと思われる生成物はプロトン供与体 (水) の量を比較的少くし過剰の AN を使用したフマル酸ジエチル (ca.-1.3V) との混合電解 (ca. -1.4~1.5V) でえられる。



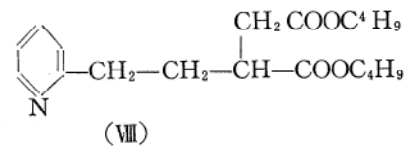
2-および4-ビニルピリジンもそれぞれ hydrodimer を与える。



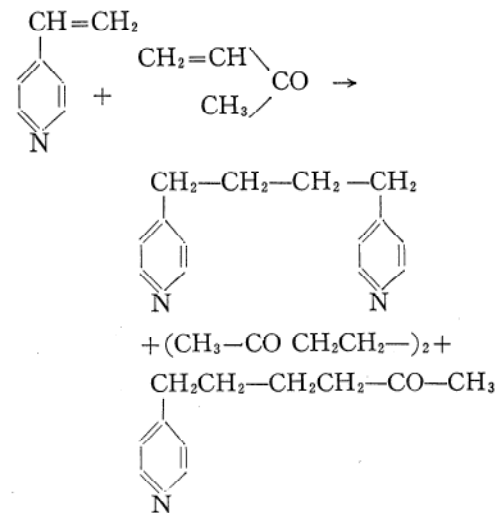
VIIに相当する化合物は  $\alpha$ -ピコリルリチウムと1,2-ジプロモエタンから合成されると報告<sup>18)</sup>されているが、この反応では1,2-ビス(2-ピリジル)エタンを生成する。



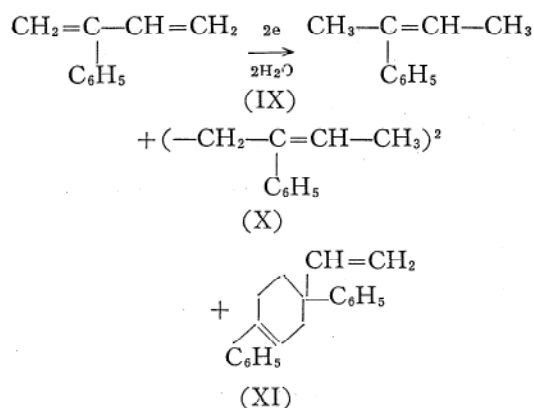
2-ビニルピリジンとマレイン酸ジブチル(-1.38~1.48V)との混合物の電解還元ではそれぞれの hydrodimer と同時に交錯二量体VIIIを生成する。



メチルビニルケトン (-1.4V) と4-ビニルピリジンの混合電解ではそれぞれの還元二量体と交錯二量体がえられる。

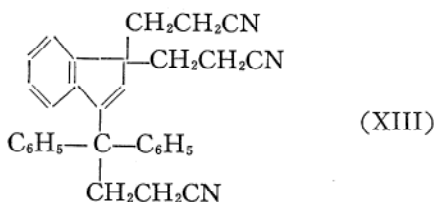
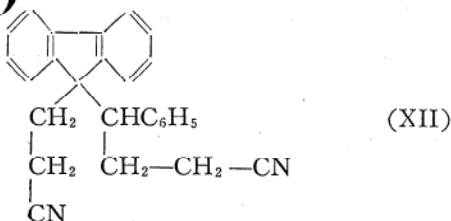


芳香族置換エチレンたとえば9-ベンザルフルオレンをDMFを含む *p*-トルエンスルホン酸メチルトリ-n-ブチルアンモニウム塩水溶液中で電解すれば、66%の電流効率で1,2-ジフェニル-1,2-ビス(9-フルオレニル)エタンを生成する。2-フェニル-1,3-ブタジエンでは次のようにIX (85%電流効率) X (8.3%) およびXIがえられるが、XIは Diels-Alder 付加物で電気化学的に生成したものではなかった。



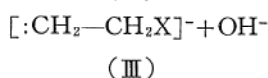
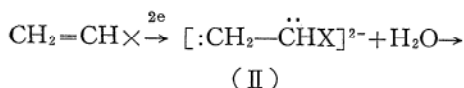
8,8-ジフェニルベンゾフルベンは容易に還元されるが hydrodimerization を起さなかった。

9-ベンザルフルオレンと AN とより hydrodimer はえられないがビスシアノエチル化合物 XII が主生成物としてえられ、9-ベンジルフルオレンが少量副生した。



8,8-ジフェニルベンゾフルベンと AN との系では数パーセントの水分含有量にまで下げねばならないので複雑となるがポリアクリロニトリルとトリスシアノエチル化合物 XIII が生成した、このように水の存在量を低くすると AN は重合する。非常に低水分含有量では AN は重合してトロン可溶の比較的低融点、平均分子量 600~1300 程度のポリアクリロニトリルになるが、やや水分が多い状態では 1,3,6-トリスシアノヘキサン、1,3,6,8-および 1,3,5,8-テトリスシアノオクタンのようなオリゴマーを与える。

このように適当な電子吸引基を有する  $\alpha,\beta$ -不飽和化合物、あるいは置換 1,3-ブタジエンを単一または組合せることにより多官能基を有する化合物の有効な合成法として、ADN 合成法以外の活用法が示され、現段階では

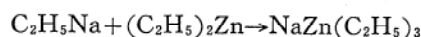


II および III のカルボアニオンを不安定中間体として進むイオン反応と結論づけられている。

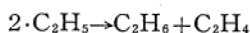
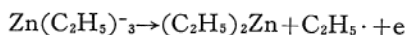
### 3. 有機金属化合物の電解による四エチル鉛および四メチル鉛の合成反応

有機金属化合物の電気化学的挙動に関する研究は先づ 1920 年頃より始められたみることができる。それは金属水素化物の性質がこの時期より次第に明らかにされ始め、水素化物は Salt-like の特性を有し、水素化リチウムを含む熔融塩は電解により陽極から水素を発生することが見出された<sup>19)</sup>。一方エチルナトリウムのエーテル溶液は陽極でエチル基が放電するだろうという実験事実<sup>20)</sup>も示されたが、エーテル溶液は電導度も悪い上、エーテルもまた反応に関与すると考えられるので詳細な研究はなされなかった。

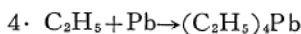
従って、Hein<sup>21)</sup>らによるエチルナトリウムとジエチル亜鉛より合成される鉛塩の電解反応に関する研究が注目されるべきものであろう。すなわち過剰のジエチル亜鉛とエチルナトリウムを混合する時、2層が形成される。下層はほぼ等量の両アルキルを含み 27°C 以上では液体として存在し電導度 (0.01 ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) も比較的良好である。



この鉛化物は電解でほぼ等量のエチレンとエタンを与える。これはエチルラジカルの不均化反応によるものと考えられる。

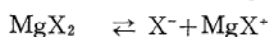
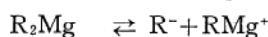
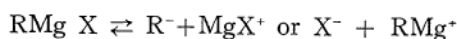


今陽極剤として鉛を用いれば四エチル鉛が生成する。

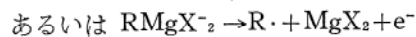
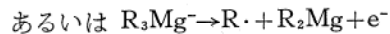
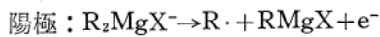
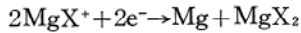
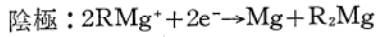


このような電解法による四エチル鉛の合成は 1925 年特許として公告された。また Hein<sup>21)</sup>らは NaAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> についても研究したが 1950 年代になるまでこれら亜鉛、アルミニウムの有機鉛化合物については工業的に注目されなかった。その理由はジエチル亜鉛、およびアルミニウムトリアルキルは非常に不安定であり、空気中では直ちに燃焼し、水とは激しく反応するため取扱いが危険であり、また非常に高価なものであったためでもある。一方、Evans<sup>22)</sup>らを主体として 1930 年頃よりグリニアル試薬の電気化学的挙動について広く研究された<sup>22)~30)</sup>。

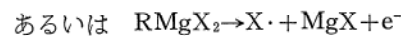
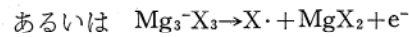
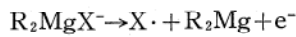
その結果はエーテル中ではグリニアル試薬 (R<sub>2</sub>Mg, RMgX および MgX<sub>2</sub> として存在する) は次のようにイオン解離していると考えられる。



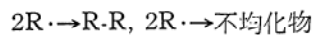
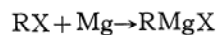
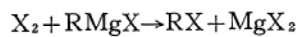
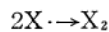
こうして、形成されるカチオンは強く電子供与性のエーテル分子によって溶媒和されるのに対し、不共有電子対を持つアニオンは Mg 原子（2 個の安定な非占有原子軌道を有する）を含む電子受容性グリニアル分子と配位すると考えられ、 $R_2MgX^-$ 、 $R_3Mg_1^-$ 、 $RMgX_2^-$ 、 $MgX_3^-$  として存在すると考えた。これらのイオン種はそれぞれ陽極、陰極において次のように電子移動を行なうと思われる。



またある条件下では次のようなハライドイオンの放電も考えられる。



次いで以下の後続反応が起るとした。



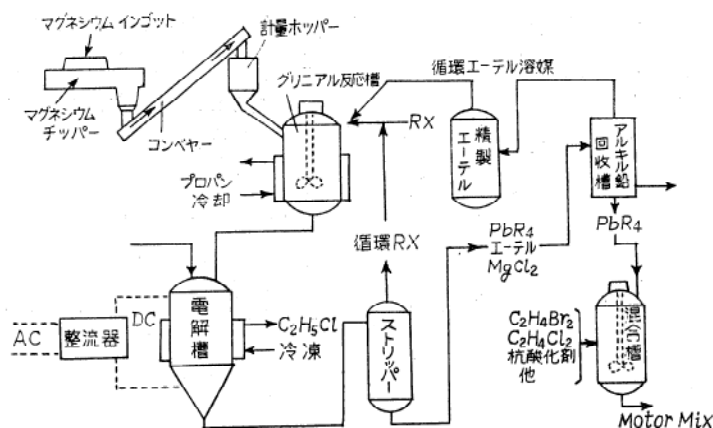
このように Hein および Evans 一派の有機金属化合物の電気化学的研究は1950年以降 Ziegler らのアルミニウムトリアルキルの直接合成法の発見により再び検討されるようになった。すなわち、トリエチルアルミニウムより合成される  $NaAl(C_2H_5)_4$  はその融点以上では良好な電解質ではあるが融点  $128^\circ C$  はやや高温の欠点を

有する。ところが Ziegler ら<sup>31~36)</sup>はフッ化ナトリウムとトリエチルアルミニウムの1:2錯塩  $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$  は比較的良、電気伝導性 ( $1 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) を示し白金などの陽極で電解すればエチレン、エタンを生成するが、陽極をアルミニウム、鉛、ゲルマニウム、錫、アンチモン、亜鉛、カドミウム、ビスマスなどを用いるとそれぞれ対応する金属のエチル化物がえられることを認め、陰極をアルミニウム、陽極を鉛とし副生するアルミニウム、エチレン、水素を循環再使用することによって、エチレン、水素、鉛より直接連続的に四エチル鉛の合成が可能となり注目されたのである。

一方、昨年末公表された Nalco Chem. Co. の四エチル鉛 (TEL) および四メチル鉛 (TML) 製造法<sup>37)</sup> は前述のグリニアル試薬のエーテル溶液を電解する方法を採用している。本法による TML の生産は1950年に計画され、1961年、電解槽と溶媒系の問題に見通しが○プラントの建設が決定された。1962年末には稼動を開始したが1963年2月爆発、火災のため一時操業を中止し、溶媒系と精製工程に改良を加え、以後順調に稼動し現在年産3400万ポンドの TML が Nalco Chemical Co. Free port 工場 (Texas) において生産されている。

本法は前述のようにグリニアル試薬を可溶性鉛陽極を用いて電解するのであるが、技術上の要点は独特の電解槽設計と生成物を容易に分離しうる溶媒の選択にあり、従来の Pb-Na 合金とハロゲン化アルキルの反応による製法に比較して、装置を大巾に改変させることなく種々のアルキル鉛を製造しうる適応性の大きいこと、また本反応では副生成物が少いことより、鉛の効率悪い循環を避けることができるという2大長所を有している。

本装置 (図1) ではグリニアル試薬は回分式で製造さ



れ、マグネシウムチップとハロゲン化アルキルを混合エーテル溶媒中で反応させる。溶媒としてのエーテルの一例はジブチルカルビトール、ヘキシルエチルカルビトール、テトラヒドロフランなどを用いることができるが、

詳細は不明であり、少なくとも2種以上のエーテル混合物である。この反応槽は8000ガロン、反応は発熱で  $100F^\circ$



に温度を保ち、10~20p.s.i.g. の圧力で操作される。冷媒はプロパンガスを用いる。生成したグリニアルは10基の容量8000ガロンの電解槽に送られ、回分法で電解される。槽は粒状(ペレット)鉛を陽極とし、鉄製器壁を陰極としている。両極は隔膜により分けられ、陰極ではMgとMgX<sub>2</sub>が生成する。理論上はグリニアル試薬の半分のMgが金属として析出することになるが、このMgは液中の過剰のハロゲン化アルキルと反応してグリニアル試薬となる。Mgの析出は両極間を短絡し危険であるが、ハロゲン化アルキルが余り過剰に存在すれば副反応により収量が低下する。従って過剰のハロゲン化アルキルをどの程度に保持するかは操業上の重要な要点である。グリニアル試薬のエーテル溶液は試薬が完全に電解されるまで電解槽を循環する。電解条件は試薬を合成する場合と同条件で行なわれるが冷却には塩化エチルが用いられる。電力消費を少なくするため電圧はなるべく低くする。グリニアル試薬合成の収率は98%以上、アルキル鉛の収率は通常96%以上である。この高収率はMgの高価を考慮しても魅力的である。電解された液はストリッパーでハロゲン化アルキルを分離し、分離されたハロゲン化アルキルはグリニアル試薬合成槽に戻される。アルキル鉛、溶媒、MgCl<sub>2</sub>は蒸留と溶媒抽出で分けられるがこの操作は連続法で行なわれる。以上はNalco Chemical Companyによって公表された電解法によるTML, TEL製造法の概要である。

#### 4. おわりに

以上Monsanto法、Nalco法として注目された電解法を工業的に利用する合成反応について述べた。いうまでもなく電解反応は本質的に化学反応に必要なエネルギーを直接電力によって供給されねばならない、従ってその効率は工業的に重要な問題となるが、前述の両者はほとんども100%に近い結果を報じている。この高効率および合成される化合物の価値が電解法という一般に不利な方法を採用してもなおかつ魅力ある点であろう。電解は電極という局限された場においてのみ反応が起る。したがって効率よい電解反応槽の設計、電力消費を少なくするための電力供給法(低電圧)などMonsanto法に関しては装置上の問題は不明ながら、十分考慮されているであろうことは想像に難くない。一つの方法を開発するに

は多くの解決されねばならない問題が山積すること、それが生み出す影響の大きさもこの中からも伺い知ることができるわけである。

#### 文 献

- \* カッコ内の数値は還元半波電位を示す vs. S. C. E.
- 1) 小山菊彦, 本誌 16 (1962)
  - 2) 堤 繁, 園田 昇, 小山菊彦, 有機合成化学協会誌, 21 879 (1963)
  - 3) 堤 繁, 小山菊彦, 電気化学, 33 355 (1965)
  - 4) 堤 繁, 小山菊彦, 電気化学, 33 407 (1965)
  - 5) M. M. Baizer, Tetrahedron Letters, No. 15, 973 (1963)
  - 6) M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., 111, 215 (1964)
  - 7) M. M. Baizer and J. D. Anderson, *ibid.*, 111, 223, (1964)
  - 8) " " " " , *ibid.*, 111, 226 (1964)
  - 9) " " " " J. org. Chem. 29, 1670 (1964)
  - 10) " " " " *ibid.*, 30, 1645 (1965)
  - 11) " " " " *ibid.*, 30, 1348 (1965)
  - 12) " " " " *ibid.*, 30, 1351 (1965)
  - 13) " " " " *ibid.*, 30, 1357 (1965)
  - 14) C. L. Wilson, K. B. Wilson, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 84, 153 (1943)
  - 15) R. Pasternak, Helv. Chim. Acta., 31, 753 (1948)
  - 16) I. L. Knunyants, et al., Chem. Abst., 54, 9811 (1960) など
  - 17) C. E. Frank and W. E. Foster, J. Org. Chem., 26, 303 307 (1961)
  - 18) G. Bianchetti, Chem. Absts., 53, 9209 (1959)
  - 19) W. Nernst, Z. Electrochem. 26, 322 (1920)
  - 20) P. Schorigin, Ber., 43, 1931 (1910)
  - 21) F. Hein et al., Z. anorg. u. allgem. Chem., 141, 161 (1924)
  - 22) L. W. Gaddum and H. E. French, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1925 (1927)
  - 23) W. V. Evans and F. H. Lee, *ibid.*, 56, 654 (1934)
  - 24) " " " " *ibid.*, 57, 489 (1935)
  - 25) W. V. Evans and E. Field, *ibid.*, 58, 720 (1936)
  - 26) " " " " *ibid.*, 58, 2284 (1936)
  - 27) W. V. Evans and D. Braithwaite, *ibid.*, 61, 898 (1939)
  - 28) W. V. Evans, D. Braithwaite and E. Field, *ibid.*, 62, 534 (1940)
  - 29) W. V. Evans et al., *ibid.*, 63, 2574 (1941)
  - 30) W. V. Evans and R. Pearson, *ibid.*, 64, 2865 (1942)
  - 31) K. Ziegler, Belg. Pat. 543128 Nov. 26 (1955)
  - 32) K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, Z. anorg. u. allgem. Chem. 283, 414 (1956)
  - 33) K. Ziegler u. H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 67, 424 (1955)
  - 34) K. Ziegler, H. Lehmkuhl, u. Lindney Ber., 92, 2320 (1959)
  - 35) K. Ziegler et al., Ann., 629, 1, 33 (1960)
  - 36) K. Ziegler u. Stendel Ann., 652, 1 (1962)
  - 37) Chem. & Eng. News., 42, Dec. 7. 52 (1964)